

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/77186 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 4/00

Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, 67117 Limburgerhof  
(DE). HAUCK, Gerhard [DE/DE]; Sandgasse 53, 67459  
Böhl-Iggelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03779

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. April 2001 (03.04.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 17 663.1 8. April 2000 (08.04.2000) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

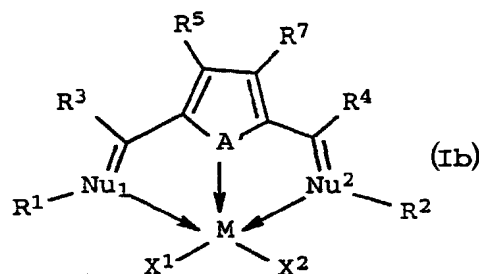
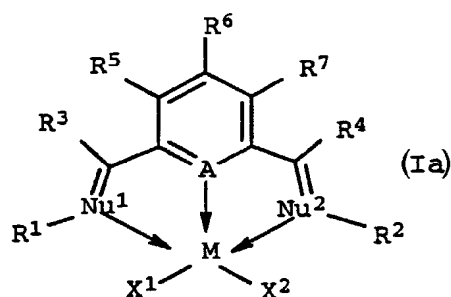
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRISTEN, Marc,

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A SUPPORTED CATALYST FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES GETRÄGERTEN KATALYSATORS ZUR POLYMERISATION  
VON OLEFINEN



(57) Abstract: A method for the production of a supported catalyst for the polymerisation of olefins is characterised in that one or several compounds of general formula (Ia or b), together with a molecularly defined activator of general formula (IIa to c); [(L-H)]<sup>+</sup>[M']Q<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>]- IIa [(CAr<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>[(M') Q<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>]- IIb [(M')Q<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>] IIc are deposited on a porous support, containing 2 to 10 wt. % water.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln I a oder b, zusammen mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c [(L-H)]<sup>+</sup>[M']Q<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>]- IIa [(CAr<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>[(M') Q<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>]- IIb [(M')Q<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>] IIc auf einem porösen Trägermaterial abscheidet, das 2 bis 10 Gew.-% Wasser enthält.

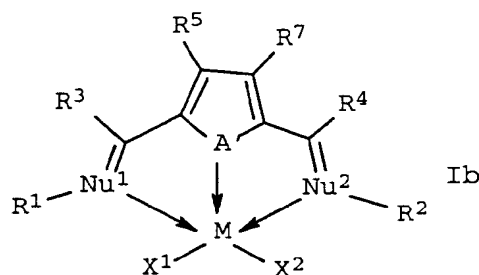
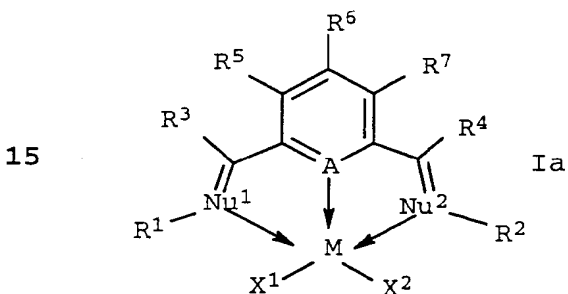
WO 01/77186 A2

Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen

## 5 Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln I a oder b,

10



20

bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- |    |                                   |  |
|----|-----------------------------------|--|
| 25 | M                                 | ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente,   |
|    | A                                 | ist ausgewählt aus N, P oder As,   |
|    | A'                                | ist ausgewählt aus O oder S,   |
| 30 | Nu <sup>1</sup> , Nu <sup>2</sup> | N oder P,  |
|    | X <sup>1</sup> , X <sup>2</sup>   | Halogen oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy;   |
| 35 | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>   | unsubstituiertes oder substituiertes C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub> -Cycloalkyl, C <sub>7</sub> -C <sub>15</sub> -Aralkyl, C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> -Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,   |
| 40 | R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup>   | Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub> -Cycloalkyl, C <sub>7</sub> -C <sub>15</sub> -Aralkyl, C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> -Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,                                |
| 45 | R <sup>5</sup> bis R <sup>7</sup> | sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, unsubstituiertem oder substituiertem C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub> -Cycloalkyl, C <sub>7</sub> -C <sub>15</sub> -Aralkyl, C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> -Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltigem |

## 2

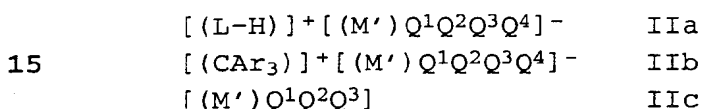
Heteroaryl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, NO<sub>2</sub>, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup> oder OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammkörpers zu einem 5- bis 10-gliedrigen Ring verbunden sein können,

5

R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> sind unabhängig voneinander sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff oder unsubstituiertem oder substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl;

10

zusammen mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c



bei dem die Variablen die folgende Bedeutung haben:

20 [L-H]<sup>+</sup> ist eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist,

M' ist ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente,

25

Q<sup>1</sup> bis Q<sup>4</sup> ist unabhängig voneinander ausgewählt aus Hydrid, unsubstituiertem oder substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder Halogenid mit der Einschränkung, dass höchstens zwei Reste Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> Halogenid sein können;

30

Ar ist gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,

35 auf einem porösen Trägermaterial abscheidet, das 2 bis 10 Gew.-% Wasser sowie optional weitere flüchtige Bestandteile enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen.

40 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen geträgerten Katalysators, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators.

45 Polymere und Copolymere von Olefinen sind wirtschaftlich von großer Bedeutung, weil die Monomere in großen Mengen leicht zugänglich sind und weil sich die Polymere durch Variation des Her-

## 3

stellverfahrens oder der Verarbeitungsparameter in weiten Bereichen variieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit beim Herstellverfahren gilt dabei dem verwendeten Katalysator. Neben Ziegler-Natta-Katalysatoren sind verschiedenartige Single-Site-Katalysatoren dabei von wachsender Bedeutung, wobei als Zentralatome neben Zr wie beispielsweise in Metallocenkatalysatoren (H.-H. Brintzinger et al., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255) auch Ni oder Pd (WO 96/23010) oder Fe und Co (z.B. WO 98/27124) in jüngster Zeit genauer untersucht worden sind. Die Komplexe von Ni, Pd, Fe und Co werden auch als Komplexe später Übergangsmetalle bezeichnet.

Metallocenkatalysatoren haben für den großtechnischen Einsatz Nachteile. Die Katalysatoren sind gegenüber Verunreinigungen in den großtechnisch erhältlichen Monomeren, im Prozessgas und den eingesetzten Lösemitteln sehr empfindlich. Als störende Verunreinigungen sind beispielsweise Feuchtigkeit und Sauerstoff sowie CO zu nennen. Des weiteren ist der Preis für Zr als Zentralmetall der technisch wichtigen Zirkonocene sehr hoch.

Während Ni- oder Pd-Komplexe (WO 96/23010) die Bildung hochverzweigter, kommerziell weniger interessanter Polymere katalysieren, führt die Verwendung von Fe- oder Co-Komplexen zur Bildung von hochlinearem Polyethylen. In G.J.P. Britovsek et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728 und V.C. Gibson et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 849 sowie in M. Brookhart et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049 sind polymerisationsaktive Komplexe von Fe und Co mit Pyridyl-2,6-diiminliganden offenbart, die am Imin-Stickstoff mit Arylgruppen substituiert sind. Als Cokatalysatoren für die Ethylenpolymerisation werden Methylaluminoxan ("MAO") oder modifiziertes Methylaluminoxan ("MMAO") eingesetzt, bei dem ein gewisser Prozentsatz der Methylgruppen durch Isobutylgruppen ersetzt wurde.

Die Verwendung von MAO oder anderen Aluminoxanen hat jedoch auch Nachteile:

- MAO und andere Aluminoxane müssen in einem großen molaren Überschuss eingesetzt werden, üblich sind 100 bis 1000-fache Überschüsse. Dadurch wird der Cokatalysator zu einem signifikanten Kostenfaktor für die Katalysatoren.
- Die mit Aluminoxanen aktivierten Katalysatoren werden üblicherweise polymerisationsaktiv in das laufende Verfahren, beispielsweise Gasphasen-, Lösungs-, Suspensions- oder Massopolymerisationsverfahren, dosiert und kann zu Verstopfungen, insbesondere in den Dosierleitungen führen.

- Aluminoxane sind molekular nicht definierte Substanzen, deren Fähigkeit zur Aktivierung von Übergangsmetallkomplexen stark von dem Herstellverfahren und Verunreinigungen abhängt. Weiterhin spielt die Lagertemperatur und die Lagerdauer eine Rolle. Die Qualitätskontrolle ist schwierig.
- Aluminoxane müssen stets gekühlt gelagert werden, weil sie ansonsten zum Vergelen neigen. Aluminoxan-Gele sind als Katalysatoren ungeeignet.
- Aluminoxane werden als Lösungen in den Handel gebracht, deshalb muss viel ansonsten wertloses Lösemittel transportiert werden.
- Aluminoxane, insbesondere solche mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkylresten, sowie ihre Lösungen sind pyrophor und erfordern erhöhten Sicherheitsaufwand.

Für Metallocene haben sich molekular definierte Aktivatoren bewährt, die die obigen Nachteile nicht aufweisen. Sie werden beispielsweise in EP-A 0 277 004, EP-A 0 468 537 und EP-A 0 561 479 offengelegt; weitere Beispiele finden sich in EP-A 0 426 638. Es handelt sich in diesen Beispielen um Salze mit großen, nicht oder nur schwach koordinierenden Anionen wie beispielsweise dem Tetra-kispentafluorphenylborat-Anion, oder starken Lewis-Säuren wie beispielsweise  $B(C_6F_5)_3$  (X. Yang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3623). Diese Salze werden mit dem Dialkylderivat eines Metallocens umgesetzt. Die Abspaltung eines Alkyl anions aus der Metallocen-Verbindung wird durch das Gegenion bewerkstelligt, das entweder eine Brønsted-Säure oder eine Lewis-Säure ist. Wichtig ist jedoch, dass die üblicherweise eingesetzten Metallocendialkylverbindungen kommerziell erhältlich oder aber aus dem Metallocendichlorid leicht zu gewinnen sind. Dies ist bei den entsprechenden Komplexen später Übergangsmetalle häufig nicht der Fall.

WO 98/27124 und WO 98/30612 betreffen die Polymerisation von Ethylen und Propylen, wobei zunächst ein Fe- oder Co-Komplex eines dreizähligen Pyridyldiiminliganden mit Ethylen oder Propylen oder einem anderen Monomer kontaktiert wird; anschließend werden MAO oder ein Aktivator mit definierter Struktur zugegeben und schließlich ein Aluminiumalkyl. Die Vorgehensweise ist so, dass ein Komplex eines späten Übergangsmetalls, in diesem Fall ein Fe- oder Co-Komplex in Anwesenheit von Ethylen zunächst mit Aluminiumtrialkyl versetzt wird und anschließend mit einer starken Lewis-Säure wie beispielsweise  $B(C_6F_5)_3$ . Nachteilig ist die geringe Aktivität der offenbarten Systeme mit 8 bzw. 13 kg Polyethy-

len/(mol Co)·h. Derart wenig aktive Katalysatoren sind für technische Prozesse ungeeignet.

WO 99/12981 betrifft Komplexe später Übergangsmetalle mit dreizähni-  
5 gigen Pyridyldiiminliganden als Katalysatoren für die Polymerisation von 1-Olefinen. Beispiel 29 zeigt die Polymerisation mit einem molekular definierten Aktivator, speziell einem Tetrakis-pentafluorphenylborat, und (Trimethylsilylmethyl)-magnesiumchlorid als Alkylierungsmittel. Das Trimethylsilylmethyl-Anion ist  
10 sterisch sehr anspruchsvoll und muss gewählt werden, weil dadurch eine reduktive Eliminierung der Alkylgruppen am späten Übergangsmetall verhindert werden kann. Die Vorgehensweise, die auch in einem Vortrag von V.C. Gibson auf der Tagung "The VIII<sup>th</sup> International Conference on Organometallic Chemistry" vom 16.-21.08.1998  
15 in München vorgestellt wurde, ist technisch nicht sinnvoll, weil die zur Alkylierung erforderlichen speziellen Reagenzien wie beispielsweise (Trimethylsilylmethyl)-magnesiumchlorid, Trimethylsilylmethyl-Lithium oder Aluminium-tris-trimethylsilylmethyl sehr teuer sind.

20 Damit Komplexe später Übergangsmetalle mit dreizähni-  
gigen Pyridyldiiminliganden in modernen Polymerisationsverfahren wie Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Gasphasenverfahren eingesetzt werden können, ist es notwendig, sie auf einem  
25 festen Träger zu immobilisieren. Andernfalls kann es zu Morphologieproblemen des Polymers (Brocken, Wandbeläge, Verstopfungen in Leitungen oder Wärmetauschern) kommen, die zum Abschalten der Anlage zwingen.

30 WO 99/46304 betrifft Katalysatorsysteme zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen auf der Basis geträgerter Komplexe später Übergangsmetalle, die auf einem festen Träger abgeschieden werden. Als Aktivatoren für die Komplexe werden Aluminioxane oder molekular definierte Aktivatoren verwendet, wobei Kieselgel, Aluminiumoxid oder Zirkonoxid als Trägermaterialien besonders bevorzugt werden. Diese Trägermaterialien müssen vor der Herstellung  
35 in einem separaten Schritt von adsorbiertem Wasser oder anderen Stoffen, die den Katalysator schädigen könnten, befreit werden (Seite 5, Zeile 16). Dieser zusätzliche Schritt bei der Katalysatorpräparation ist jedoch aufwändig, man benötigt Zeit und eine weitere Apparatur für die Trocknung des Trägermaterials.

Es bestand also die Aufgabe,

45 - ein möglichst einfaches Verfahren bereitzustellen, nach dem Trägerkatalysatoren für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen auf der Basis der Komplexe Später Über-

## 6

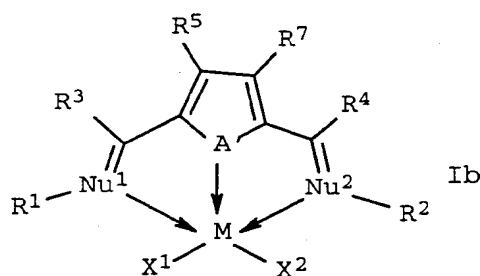
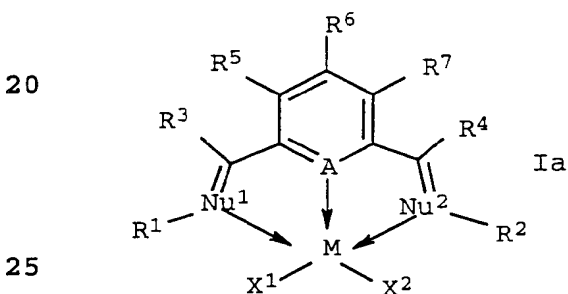
gangsmetalle und eines molekular definierten Aktivators hergestellt werden können, wobei kommerziell in großen Mengen erhältliche und somit kostengünstige Metallalkylverbindungen verwendet werden können, und

5

- mit den so erhältlichen Katalysatoren Olefine zu polymerisieren.

Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe dadurch gelöst werden  
 10 kann, indem man wasserhaltiges Trägermaterial mit einem Wassergehalt von 2 bis 10 Gew.-% ohne thermische oder chemische Vorbehandlung einsetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt beschreiben:

15 Zur Katalysatorherstellung setzt man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln I a oder I b ein:



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

30

M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente,

A ist ausgewählt aus N, P oder As,

35

A' ist ausgewählt aus O oder S,

Nu<sup>1</sup>, Nu<sup>2</sup> N oder P,

40

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,

45

## 7

- R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>      Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,
- 5      R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup>      sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, unsubstituiertem oder substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltiges Heteroaryl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, NO<sub>2</sub>, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup> oder OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammkörpers zu einem 5- bis 10-gliedrigen Ring verbunden sein können.
- 10      15 Bevorzugt sind die Variablen in den allgemeinen Formeln I a und b wie folgt definiert:
- M      V, Cr, Fe, Ru oder Co, besonders bevorzugt Fe;
- 20 A      besonders bevorzugt N,
- A'      besonders bevorzugt S,
- Nu<sup>1</sup>, Nu<sup>2</sup>      besonders bevorzugt N,
- 25      X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>
- Halogen wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich Chlor,
- 30      -      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy; besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 35      R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt
- 40      45



## 8

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen seien  
5 beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, be-  
10 sonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl;  
15 bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:  
20 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl,  
25 cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;  
30  
35

- C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie  
40 Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;  
45

## 9

- 5 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 10 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- 15 - C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 20 25 - Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 30 35 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 40 45 - C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

## 10

- 5
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 10
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 15
- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 20
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy,  $\alpha$ -Naphthoxy,  $\beta$ -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 25
- Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 30
- Silyloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 35
- ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- 40
- 45

## 11

- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroar-  
rylresten wie beispielsweise *N*-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl,  
Pyrrol-3-yl, *N*-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazo-  
lyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyri-  
5 dyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazi-  
nyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl,  
*N*-Indolyl und *N*-Carbazolyl;
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroar-  
10 rylresten wie beispielsweise *N*-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl,  
Pyrrol-3-yl, *N*-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazo-  
lyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyri-  
dyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazi-  
nyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl,  
15 *N*-Indolyl und *N*-Carbazolyl, gleich oder verschieden  
einfach oder mehrfach substituiert mit
- C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-  
Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,  
20 *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,  
1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl,  
sec.-Hexyl, *n*-Heptyl, iso-Heptyl und *n*-Octyl; bevor-  
zugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-  
Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,  
25 *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,  
1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl,  
sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Me-  
thyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Bu-  
tyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30 - Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien  
beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte  
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl,  
Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlor-  
35 methyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pen-  
tafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, be-  
sonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl,  
Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 40 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclo-  
pentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclono-  
nyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; be-  
vorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 45 - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie  
Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl,  
2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Me-

## 12

thyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

- 5                   -    C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 10                   -    Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 15                   -    C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 20                   -    C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α-Naphthoxy, β-Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 25                   -    Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 30                   -    Silyloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Benzylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 35                   -    Silyloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Benzylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 40                   -    Silyloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Benzylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 45                   -    Silyloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Benzylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

## 13

- ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-N-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-N-pyrrolyl und N-Carbazolyl.

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>

5

- Wasserstoff,

- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

20

- Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

25

30

- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

35

- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:

40

45

2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl,

## 14

- 5 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thio-methylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- 10 - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 15 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 20 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- 25 - C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30 35 40 45 - Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, be-

## 15

sonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

- 5                   - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 10                   - C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 15                   - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 20                   - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 25                   - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 30                   - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy,  $\alpha$ -Naphthoxy,  $\beta$ -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 35                   - Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 40
- 45



## 16

- 5 Silyloxygruppen  $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{15}$ -Aralkyl und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 10 ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- 15 fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl;
- 20 fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit
- 25
- 30
- 35  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 40
- 45

## 17

- 5                   -   Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 10                   -   C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 15                   -   C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 20                   -   C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 25                   -   Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 30                   -   C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 35                   -   C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxygruppen wie Phenoxy, *ortho*-Kresyloxy, *meta*-Kresyloxy, *para*-Kresyloxy,  $\alpha$ -Naphthoxy,  $\beta$ -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 40                   -   Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und
- 45

## 18

die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

- 5                   -   Silyloxygruppen  $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylgruppen, Benzylresten und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 10
- 15

ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-N-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-N-pyrrolyl und N-Carbazolyl

- 20  $\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$        sind unabhängig voneinander ausgewählt aus
- Wasserstoff,
- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 25
- 30
- 35
- Unter den substituierten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 40
- 45

## 19

- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;  
5
- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:  
2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;  
10  
15  
20  
25
- C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;  
30
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;  
35
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere  
40  
45

- 5                   - C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 10                   - Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 15                   - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 20                   - C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 25                   - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 30                   - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 35                   - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und
- 40
- 45

## 21

iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

- 5                   - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α-Naphthoxy, β-Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 10                   - Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 15                   - Silyloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 20                   - ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- 25                   - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl;
- 30                   - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl,
- 35                   - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl,
- 40                   - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl,
- 45                   - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl,

## 22

*N*-Indolyl und *N*-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit

- 5                   - C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, *n*-Heptyl, iso-Heptyl und *n*-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;  
10
- 15                   - Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;  
20
- 25                   - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;  
30
- 35                   - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;  
40
- 45                   - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;  
45
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;

## 23

- 5 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 10 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α-Naphthoxy, β-Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 15 - Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 20 - Silyloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Benzylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 25 - ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-N-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-N-pyrrolyl und N-Carbazolyl;
- 30 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt sind Fluor und Chlor,
- 35 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,
- 40 - NO<sub>2</sub>,
- 45



- Silylgruppen  $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{15}$ -Aralkyl und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-,  
 5 Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldi-  
 10 methylsilylgruppe;
- Silyloxygruppen  $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{15}$ -Aralkyl und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe.

- In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können zwei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammaromaten einen 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden. So können beispielsweise in Formel I a  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  oder in Formel I b  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^7$  zusammen sein:  $-(\text{CH}_2)_3-$  (Trimethylen),  $-(\text{CH}_2)_4-$  (Tetramethylen),  $-(\text{CH}_2)_5-$  (Pentamethylen),  
 30  $-(\text{CH}_2)_6-$  (Hexamethylen),  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ,  $-\text{N}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCH}_3-$ ,  $-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-\text{NCH}_3-$  oder  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ .

- 35 Besonders bevorzugt sind aufgrund des Herstellverfahrens der Komplexe mit den allgemeinen Formeln I a und b solche, bei denen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  sowie  $\text{Nu}^1$  und  $\text{Nu}^2$  jeweils gleich gewählt werden.

- Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Komplexe der allgemeinen Formel I a:

- [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,6-diiso-propylanil)]- $\text{FeCl}_2$   
 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,6-diiso-propylanil)]- $\text{CoCl}_2$   
 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(mesitylanil)]- $\text{FeCl}_2$   
 45 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(mesitylanil)]- $\text{CoCl}_2$   
 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(mesitylanil)]- $\text{RuCl}_2$

## 25

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl<sub>2</sub>

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl<sub>2</sub>

- 5 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl<sub>2</sub>  
[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl<sub>2</sub>

sowie die entsprechenden Dibromide.

- 10 Ganz besonders bevorzugte Beispiele für Komplexe der allgemeinen Formel I b sind:

[2,5-Diacetylfuran-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-FeCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylfuran-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-CoCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylfuran-bis-(mesitylanil)]-FeCl<sub>2</sub>

- 15 [2,5-Diacetylfuran-bis-(mesitylanil)]-CoCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylfuran-bis-(mesitylanil)]-RuCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylfuran-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl<sub>2</sub>

- 20 [2,5-Diacetylfuran-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylfuran-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylfuran-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-FeCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-CoCl<sub>2</sub>

- 25 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(mesitylanil)]-FeCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylthiophen-bis-(mesitylanil)]-CoCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylthiophen-bis-(mesitylanil)]-RuCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylthiophen-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl<sub>2</sub>

- 30 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl<sub>2</sub>

[2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl<sub>2</sub>

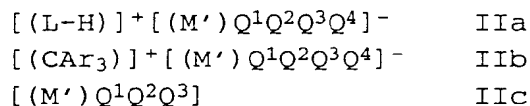
- 35 sowie die entsprechenden Dibromide.

Die Komplexe der allgemeinen Formeln I a und b lassen sich nach Literaturvorschriften synthetisieren; Mustervorschriften finden sich beispielsweise in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 849 und  
40 *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049 und in PCT/EP/00/07657 publiziert am ... .

Weiterhin setzt man einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c ein, wobei sich die Aktivatoren

- 45 wie folgt darstellen lassen:

## 26



- 5  $[L-H]^+$  ist eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist, beispielsweise ein Amin der allgemeinen Formel  $NR^8R^9R^{10}$ , ein Phosphan der allgemeinen Formel  $PR^8R^9R^{10}$  oder ein Ether der allgemeinen Formel  $OR^1R^2$ , wobei die Reste  $R^1$  und  $R^2$  sowie  $R^8$  bis  $R^{10}$  unabhängig voneinander aus der gleichen Gruppe wie oben definiert gewählt werden. Bevorzugte Lewis-Basen L sind tertiäre Amine oder Phosphane, besonders bevorzugte Lewis-Basen L sind Tri-n-butylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dimethylbenzylamin.
- 10
- 15  $M'$  ist ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente, bevorzugt sind B und Al.
- 20  $Q^1$  bis  $Q^4$  ist unabhängig voneinander ausgewählt aus
- Hydrid,
- $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 25
- 30
- 35 - Unter den substituierten  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 40
- 45 -  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl;

## 27

bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

- 5                   -       unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:  
2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thio-methylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- 10
- 15
- 20
- 25                   -       C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 30
- 35                   -       C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; unsubstituiert oder substituiertem mit
- 40                   -       C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- 45                   -       C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl,

- 5 sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 10 - Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 15 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 20 - C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 25 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 30 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor und besonders bevorzugt Fluor.
- 35 - Halogenid mit der Maßgabe, dass höchstens zwei Reste Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> Halogenid sein können;
- 40 Ganz besonders bevorzugt sind alle Reste Q<sup>1</sup> bis Q<sup>4</sup> gleich und ausgewählt aus Pentafluorphenyl, 3,5-bis-Perfluormethylphenyl oder ortho-Perfluorbiphenyl.
- 45

## 29

- Ar ist gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
  - Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
  - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
  - C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
  - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

## 30

- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor und besonders bevorzugt Fluor, oder

5                   - NO<sub>2</sub>.

Bevorzugt ist Ar Phenyl.

Man kann auch Gemische von zwei oder mehr molekular definierten  
10 Aktivatoren der allgemeinen Formeln II a bis II c zugeben.

Die Verbindung oder Verbindungen der allgemeinen Formeln I a oder b und der oder die molekular definierten Aktivatoren der allgemeinen Formeln II a bis c werden üblicherweise in einem Lösemittel  
15 gemischt. Als Lösemittel haben sich unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösemittel wie Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol oder Mischungen derselben als geeignet erwiesen. Außerdem sind Alkane wie beispielsweise n-Heptan oder Isododekan als Lösemittel geeignet, weiterhin Mischungen von Al-  
20 kanen mit Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol oder Ethylbenzol. Schließlich haben sich halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlormethan oder Chlorbenzol als geeignet erwiesen. Ether wie beispielsweise Diethylether oder THF sind als Lösemittel beim Einsatz von Aktivatoren der allgemeinen  
25 Formeln II a oder b auch möglich; für den Fall, dass ein Aktivator der allgemeinen Formel II c verwendet werden soll, sind Ether als Lösemittel nicht geeignet.

Die Molverhältnisse von Komplex I a oder I b zu Aktivator II a  
30 bis c können in gewissen Grenzen variiert werden. So können Molverhältnisse I a (oder I b) zu II a bzw. II b bzw. II c von 10:1 bis 1:10 gewählt werden, bevorzugt betragen die Verhältnisse 2:1 bis 1:2 und besonders bevorzugt 1:1. Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten unkritisch.

35 Druck- und Temperaturbedingungen der beschriebenen Umsetzung können in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt ist das Arbeiten bei Normaldruck. Als Temperaturen seien  
-20°C bis + 120°C als geeignet genannt, bevorzugt sind 0 bis 100°C  
40 und besonders bevorzugt sind 20 bis 80°C. Die Einstellung eines Temperaturprofils hat sich besonders bewährt; so wird die Umsetzung des Komplexes des späten Übergangsmetalls mit dem molekular definierten Aktivator bevorzugt bei 60 bis 100° durchgeführt, insbesondere dann, wenn es sich bei dem Aktivator um ein Salz han-  
45 delt.

Das feste Trägermaterial wird mit der oben beschriebenen Mischung imprägniert, wobei es möglich ist, das feste Trägermaterial bereits zu Beginn der Umsetzung zuzugeben.

- 5 Als Trägermaterialien kommen z.B. poröse Metalloxide von Metallen der Gruppen 2 bis 14 oder Mischungen derselben infrage, weiterhin Schichtsilikate oder amorphe Kieselgele wie Diatomit, aber auch feste Halogenide von Metallen der Gruppen 1, 2 und 13. Bevorzugte Beispiele für Metalloxide der Gruppen 2 bis 14 sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  
10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{ZnO}$ . Bevorzugte Schichtsilikate sind Montmorillonite oder Bentonite; bevorzugte Halogenide sind  $\text{MgCl}_2$  oder amorphes  $\text{AlF}_3$ .

- Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind sphärische Kieselgele  
15 und Alumosilikatgele der allgemeinen Formel  $\text{SiO}_2 \cdot a \text{ Al}_2\text{O}_3$ , wobei a allgemein für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, bevorzugt 0 bis 0,5. Derartige Kieselgele sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel SG 332, Sylopol® 948 oder Sylopol 952 oder S 2101 der Fa. W.R. Grace oder ES 70X der Fa. Crosfield.

- 20 Als Partikelgröße des Trägermaterials haben sich mittlere Teilchendurchmesser von 1-300  $\mu\text{m}$  bewährt, bevorzugt von 20 bis 80  $\mu\text{m}$ , wobei der Teilchendurchmesser durch bekannte Methoden wie Siebmethoden bestimmt wird. Das Porenvolumen dieser Träger beträgt 1,0  
25 bis 3,0 ml/g, bevorzugt von 1,6 bis 2,2 ml/g und besonders bevorzugt von 1,7 bis 1,9 ml/g. Die BET-Oberfläche beträgt 200 bis 750  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt 250 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- Wesentlich ist, dass für das erfindungsgemäße Verfahren keine  
30 Vorbehandlung des Trägermaterials erforderlich ist. Kommerziell erhältliche Kieselgele und Alumosilikatgele, aber auch Schichtsilikate oder Aluminiumoxidgele enthalten üblicherweise Wasser, das physisorbiert oder chemisorbiert sein kann und für die Herstellung eines Trägerkatalysators nach WO 99/46304 zunächst getrock-  
35 net werden muss. Der Wassergehalt kommerziell erhältlicher Kieselgele liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3,5 bis 10 Gew.-%, bestimmt durch Differential-Thermogravimetrie. Die kommerziell erhältlichen Trägermaterialien können abhängig vom Herstellungsprozess auch andere flüchtige Bestand-  
40 teile adsorbieren, beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol. Alle diese Bestandteile können während des erfindungsgemäßen Verfahrens im Kieselgel verbleiben.

- Die Bedingungen für die Imprägnierung können in weiten Grenzen  
45 variiert werden. Bevorzugt ist das Arbeiten bei Normaldruck. Als Temperaturen seien  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+120^\circ\text{C}$  als geeignet genannt, bevorzugt sind 0 bis  $100^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt ist eine Umsetzung



bei Zimmertemperatur. Während der Imprägnierung kann weiteres Lösemittel zugegeben werden oder die Fixierung der Aktivkomponenten auf dem Trägermaterial durch ein Lösemittel, in dem Komplex und Aktivator schlecht löslich sind, wie beispielsweise n-Pentan, n-  
5 Heptan oder iso-Dodekan, beschleunigt werden.

Die Menge des zugegebenen Trägers kann in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise arbeitet man so, dass man etwa 5 bis 200  $\mu\text{mol}$  Komplex der allgemeinen Formeln I a oder b, bezogen auf 1 g  
10 Trägermaterial, auf dem Trägermaterial abscheidet. Man kann zwar höhere Mengen an Komplex abscheiden, dadurch wird aber der Katalysator sehr teuer, weil üblicherweise der Komplex deutlich teurer ist als das Trägermaterial. Bei der Wahl der Menge an abzuscheidendem Komplex der allgemeinen Formeln I a oder b ist außer-  
15 dem zu berücksichtigen, dass bei hoher Konzentration von Komplex auf dem Träger die entstehende Polymerisationswärme schlechter abgeführt werden kann.

Nach der Imprägnierung wird das Lösemittel oder die Lösemittel  
20 üblicherweise entfernt, um den erfindungsgemäßen Katalysator zu isolieren. Die Entfernung des Lösemittels kann durch gängige Techniken erfolgen, wie beispielsweise Verdampfen oder Filtrieren, oder einer Kombination mehrerer Schritte. Zur Entfernung schlecht fixierter Aktivkomponenten (Komplex der Formeln I a oder  
25 b oder Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c) kann der Katalysator mit einem inerten Lösemittel gewaschen werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator, erhältlich nach dem oben beschriebenen Verfahren. Dieser  
30 Katalysator zeichnet sich gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren mit Späten Übergangsmetallen dadurch aus, dass er keine luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Metallalkylverbindungen wie beispielsweise Aluminiumalkylverbindungen enthält und deshalb ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gelagert und  
35 transportiert werden kann.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte erfindungsgemäße Katalysator ist geeignet zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen. Ein Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung des erfindungsgemäßen  
40 Katalysators ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Als Monomer sind die folgenden Olefine geeignet: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen,  
45 wobei Ethylen besonders bevorzugt ist.

## 33

Als Comonomere sind  $\alpha$ -Olefine geeignet, wie beispielsweise 0,1 bis 20 mol-% 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen. Aber auch Isobuten und Styrol sind geeignete Comonomere, weiterhin Cycloolefine wie beispielsweise  
5 Cyclopenten, Norbornen oder Norbornadien sowie substituierte Norbornene.

Druck- und Temperaturbedingungen während der Polymerisation können in weiten Grenzen gewählt werden. Als Druck hat sich ein Bereich von 0,5 bar bis 4000 bar als geeignet erwiesen, bevorzugt  
10 sind 10 bis 75 bar oder Hochdruckbedingungen von 500 bis 2500 bar. Als Temperatur hat sich ein Bereich von 0 bis 120°C als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 40 bis 100°C und besonders bevorzugt 50 bis 85°C.

15 Zur Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators muss er kurz vor der Polymerisation mit einer Metallalkylverbindung, die als Alkylierungsmittel dient, behandelt werden. Dies kann entweder in einem separaten Gefäß geschehen oder aber dadurch, dass man den  
20 Katalysator gleichzeitig mit einem Alkylierungsmittel in das Polymerisationsgefäß dosiert. Dabei ist es vorteilhaft, Katalysator und Alkylierungsmittel mit getrennten Dosiersystemen zu dosieren, so dass die Umsetzung des Katalysators mit dem Alkylierungsmittel *in situ* im Polymerisationsreaktor erfolgt.

25 Das Alkylierungsmittel wählt man aus  $\text{LiR}^{11}$ ,  $\text{MgR}^{11}\text{R}^{12}$  oder  $\text{AlR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ , aus, wobei die Reste die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^{11}$  bis  $\text{R}^{14}$  sind unabhängig voneinander ausgewählt aus  
30  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl,  
35 n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl  
40 wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;  
-  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl;  
45

bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

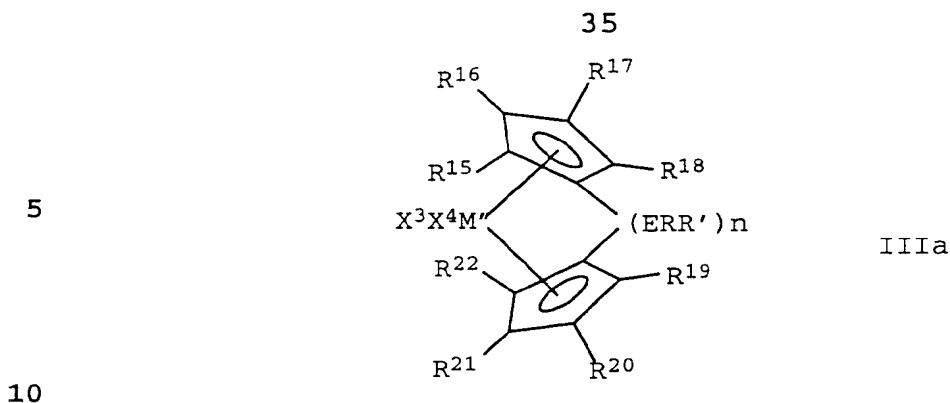
- 5 - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 10 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und
- 15 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Besonders bevorzugte Alkylierungsmittel sind n-Butyllithium, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trin-hexylaluminium und Butyloctylmagnesium ("BOMag").

- 20 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man auch Gemische mehrerer Alkylierungsmittel zugeben.

- Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren lässt sich in verschiedenen Ausführungsformen durchführen, wobei die modernen Polymerisationsverfahren wie Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Gasphasenverfahren eingesetzt werden können. Als Anlagen sind Rührkessel, Rohrreaktoren, Schleifenreaktoren und Rührkesselkaskaden geeignet, wobei auch Rührkessel und
- 25 Schleifenreaktoren in Kaskade geschaltet werden können. Es werden keine Morphologieprobleme des Polymers (Brocken, Wandbeläge, Verstopfungen in Leitungen oder Wärmetauschern) beobachtet.

- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird
- 35 eine Verbindung der allgemeinen Formeln I a oder b mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c und einem weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, auf einem wie oben beschrieben erhältlichen wasser-freien Trägermaterial abgeschieden. Als Beispiele sind Metallocene der allgemeinen Formeln III a bis e zu nennen, weiterhin
- 40 Ni- oder Pd-Komplexe, wie sie in WO 96/23010 beschrieben sind.



Bevorzugt sind Metallocene der allgemeinen Formeln III a bis e.  
In Formel III a

- 15 - ist  $M''$  ein Element aus der Reihe Ti, Zr, Hf, V, Nb oder Ta in der Oxidationsstufe +4; bevorzugt Ti, Zr oder Hf und besonders bevorzugt Zr oder Hf;
- 20 - sind  $X^3$  und  $X^4$  unabhängig voneinander
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- 25 -  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30 -  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl,
- 35 -  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -Aralkyl, bevorzugt  $C_7$ - bis  $C_{12}$ -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- 40
- 45

## 36

- 5                   - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 10                   - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy oder
- 15                   - ist E ausgewählt aus C, Si, Ge oder Sn; bevorzugt sind C und Si;
- ist n ausgewählt aus den Zahlen 1,2 oder 3; bevorzugt ist n gleich 1 oder 2 und besonders bevorzugt 1;
- 20                   - sind R und R' unabhängig voneinander
- Wasserstoff,
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- 25                   - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30                   - C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis  $\omega$ -C<sub>8</sub>-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl,  $\omega$ -Pentenyl,  $\omega$ -Hexenyl,  $\omega$ -Heptenyl, und  $\omega$ -Octenyl;
- 40                   - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 45

## 37

- C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,  
5
  - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,  
10
  - oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy  
15
- wobei R und R' zusammen mit E gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können;  
20
- sind R<sup>15</sup> bis R<sup>22</sup> unabhängig voneinander
  - Wasserstoff,  
25
  - Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
  - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,  
30  
35
  - ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;  
40  
45

## 38

- C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis  $\omega$ -C<sub>8</sub>-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl,  $\omega$ -Pentenyl,  $\omega$ -Hexenyl,  $\omega$ -Heptenyl, und  $\omega$ -Octenyl;
- 5     - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 10    - C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- 15     - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 20     - Siloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 25     - Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 30     - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pen-
- 35     - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pen-
- 40     - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pen-
- 45     - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pen-

toxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

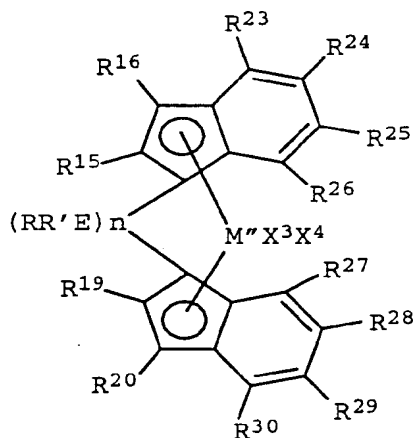
- 5 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylgruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, Siloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;
  - 10 wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können,
- beispielsweise können zwei Reste zusammen sein: -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (Trimethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- (Tetramethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (Pentamethylen),
- 15 -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- (Hexamethylen), -CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, -CH-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-, -N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)- oder -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-.
  - 20 Eine besondere Ausführungsform sind Metallocene gemäß Formel III b.

In Formel III b

25

30

35



IIIb

- 40 - sind R<sup>11</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> und R<sup>23</sup> bis R<sup>30</sup> unabhängig voneinander
- Wasserstoff,
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;

45



- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,  
5  
10
- ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;  
15
- C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis  $\omega$ -C<sub>8</sub>-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl,  $\omega$ -Pentenyl,  $\omega$ -Hexenyl,  $\omega$ -Heptenyl, und  $\omega$ -Octenyl;  
20
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;  
25
- C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,  
30
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,  
35  
40
- Siloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-,  
45

## 41

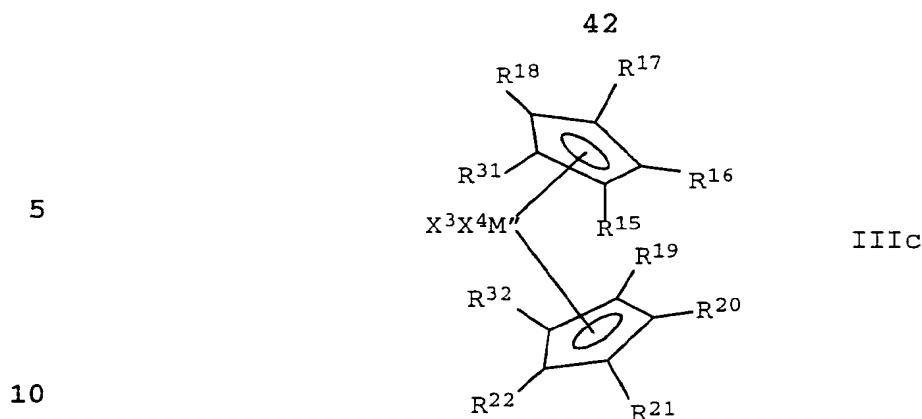
- loxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 5
- Silylgruppen  $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{15}$ -Aralkyl und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
  - 10
  - $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
  - 15
  - $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkenylgruppen,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen, Silyloxygruppen  $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$  oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;
  - 20
  - 25
- wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können,
- 30
- beispielsweise können zwei Reste zusammen sein:  $-(\text{CH}_2)_3-$  (Trimethylen),  $-(\text{CH}_2)_4-$  (Tetramethylen),  $-(\text{CH}_2)_5-$  (Pentamethylen),  $-(\text{CH}_2)_6-$  (Hexamethylen),  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ .
- 35

Die übrigen Variablen sind wie in Formel III a definiert.

40

In Formel III c

45



- 15
- sind R<sup>15</sup> bis R<sup>22</sup> sowie R<sup>31</sup> und R<sup>32</sup> unabhängig voneinander
  - Wasserstoff,
  - Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- 20
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- 25
- ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 30
- C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis ω-C<sub>8</sub>-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω-Pentenyl, ω-Hexenyl, ω-Heptenyl, und ω-Octenyl;
- 35
- 40
- 45

## 43

- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;  
5
- C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,  
10
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,  
15
- Siloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;  
20
- Silylgruppen SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;  
25
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;  
30
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylgruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, Siloxygruppen  
35

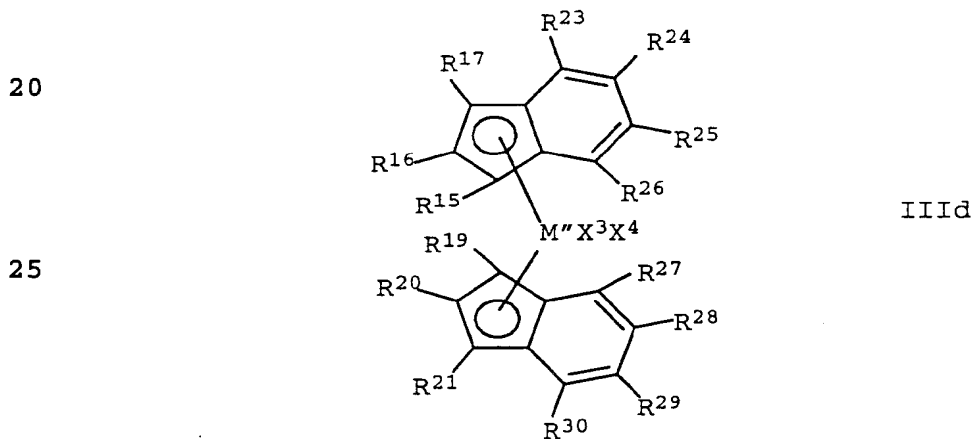
OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder un-  
5 gesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können. Beispiels-  
weise können zwei Reste zusammen sein:

- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (Trimethylen), - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- (Tetramethylen), - (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (Penta-  
methylen), - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- (Hexamethylen), -CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-,  
-CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, -CH-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-,  
10 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-,  
-N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)- oder -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-.

Die übrigen Variablen sind wie in Formel III a definiert.

- 15 Eine besondere Ausführungsform sind Metallocene gemäß Formel III  
d. In Formel III d



- sind R<sup>15</sup> bis R<sup>17</sup>, R<sup>19</sup> bis R<sup>21</sup> und R<sup>23</sup> bis R<sup>30</sup> unabhängig vonein-  
ander
- 35 - Wasserstoff,
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und  
Brom bevorzugt sind;
- 40 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl,  
n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,  
iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl,  
iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-  
Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevor-  
45 zugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl,  
n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,  
iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl,

## 45

iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

- 5        -    ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 10
- C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis  $\omega$ -C<sub>8</sub>-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl,  $\omega$ -Pentenyl,  $\omega$ -Hexenyl,  $\omega$ -Heptenyl, und  $\omega$ -Octenyl;
- 15
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 20
- C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- 25
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 30
- Siloxygruppen OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 35
- 40
- 45

## 46

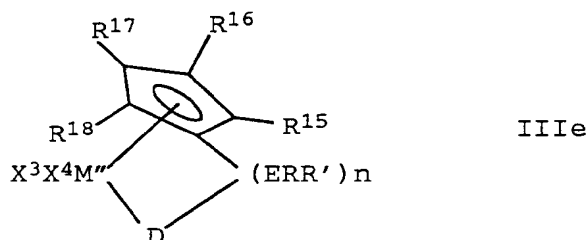
- Silylgruppen  $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{15}$ -Aralkyl und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkenylgruppen,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen, Siloxygruppen  $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$  oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können. Beispielsweise können zwei Reste zusammen sein:

- ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>- (Trimethylen), -( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>- (Tetramethylen), -( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>- (Pentamethylen), -( $\text{CH}_2$ )<sub>6</sub>- (Hexamethylen), - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}=\text{CH}$ -, - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}=\text{CH}$ - $\text{CH}_2$ -, - $\text{CH}=\text{CH}$ - $\text{CH}=\text{CH}$ -, - $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ -, - $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ -, - $\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}$ -, - $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ -, - $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$ -, - $\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)$ -, - $\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)$ - oder - $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$ -.

Die übrigen Variablen sind wie in Formel III a definiert.

In Formel III e



- sind  $\text{R}^{15}$  bis  $\text{R}^{18}$  unabhängig voneinander

- Wasserstoff,
  - Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- 5
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- 10
- 15
- ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 20
- C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis  $\omega$ -C<sub>8</sub>-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl,  $\omega$ -Pentenyl,  $\omega$ -Hexenyl,  $\omega$ -Heptenyl, und  $\omega$ -Octenyl;
- 25
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 30
- C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- 35
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 40
- 45



## 48

- 5        -     Siloxygruppen  $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen, substituierte  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, Benzylgruppen und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die

10        Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 15        -     Silylgruppen  $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ , wobei  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{15}$ -Aralkyl und  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

20
- 25        -      $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 30        -      $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkenylgruppen,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylgruppen, Siloxygruppen  $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$  oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

35
- wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können, bevorzugt 5- bis 8-gliedrig. Beispielsweise können zwei Reste zusammen sein:

40        -  $(\text{CH}_2)_3$ - (Trimethylen),  $-(\text{CH}_2)_4$ - (Tetramethylen),  $-(\text{CH}_2)_5$ - (Pentamethylen),  $-(\text{CH}_2)_6$ - (Hexamethylen),  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ;
- 45        -     ist unter D Sauerstoff, Schwefel,  $\text{N}-\text{R}^{31}$  oder  $\text{P}-\text{R}^{31}$  zu verstehen, wobei  $\text{R}^{31}$  ausgewählt wird aus Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, substituierten oder unsubstituierten

## 49

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen und wobei diese Gruppen wie oben definiert sind.

Die übrigen Variablen sind wie in Formel III a definiert.

5

Illustrative, ganz besonders bevorzugte Beispiele für Metallocene der Formeln III a-e sind:

- Rac. Ethylen-bis-[indenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
10 Rac. Ethylen-bis-[4,5,6,7-tetrahydroindenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Rac. Tetramethylsilyl-bis-[2-Methylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methylbenzo-(4,5)-indenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
15 Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methyl-4-tert.-butylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Rac. Dimethylsilyl-bis-[2,3,5-trimethylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methyl-4-phenylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
20 2,2-Isopropyliden-cyclopentadienyl-9-Fluorenyl-Zirkoniumdichlorid,  
Diphenylmethyl-cyclopentadienyl-9-Fluorenyl-Zirkoniumdichlorid;  
Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-Zirkoniumdichlorid,  
25 Bis-[2-methyl-4-tert.-butylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Bis-[2,3,5-trimethylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Bis-[indenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Bis-[2-Methylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Bis-[2-Methylbenzo-(4,5)-indenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
30 Bis-[4,5,6,7-Tetrahydroindenyl]-Zirkoniumdichlorid,  
Bis-[2-Methyl-4-phenylindenyl]-Zirkoniumdichlorid;  
Dimethylsilyl-tert.-butylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,  
Dimethylsilyl-iso-propylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid  
35 2,3,5-Trimethylsilyl-tert.-butylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,  
Dimethylsilyl-phenylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,  
40 Dimethylsilyloxy-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,  
2,3,5-Trimethylsilyloxy-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid  
sowie die korrespondierenden Dibromide und Dimethylverbindungen.

- 45 Scheidet man einen Metallkomplex der allgemeinen Formeln I a oder b gemeinsam mit einem weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysator-

## 50

komponente verwendet werden kann, bevorzugt einem Metallocen der allgemeinen Formeln III a bis e, auf demselben Träger ab, so wird dieses Verfahren auch als Coträgerung bezeichnet. Bei der Coträgerung lassen sich die Metallkomplex I a bzw. b und der weitere Übergangsmetallkomplex im molaren Verhältnis 1:20 bis 20:1 einsetzen, bevorzugt 1:10 bis 10:1.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können, unabhängig davon, ob sie einen weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, enthalten oder nicht, auch gemeinsam mit einem oder mehreren anderen, an sich bekannten Polymerisationskatalysatoren verwendet werden. So können sie zusammen mit

- 15 - Ziegler-Natta-Katalysatoren,
  - geträgerten Metallocenkatalysatoren der Übergangsmetalle der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems der Elemente,
- 20 - Katalysatoren der späten Übergangsmetalle (WO 96/23010),
  - oder auch Chromoxidkatalysatoren nach Phillips eingesetzt werden.
- 25 Dabei ist es möglich, verschiedene Katalysatoren miteinander zu mischen und gemeinsam zu dosieren - eine solche Mischung wird auch als Katalysator-Blend bezeichnet - oder verschiedene Katalysatoren getrennt an derselben oder an verschiedenen Stellen in das Polymerisationsgefäß zu dosieren. Durch dieses erfindungsge-  
30 mäße Verfahren können Polymere mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren und Katalysator-Blends haben sich unabhängig davon, ob sie einen weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, enthalten oder nicht, weiterhin als Wasserstoff-regelbar erwiesen, d.h. durch Zugabe von Wasserstoff lässt sich das Molekulargewicht der durch das erfindungsgemäße Katalysatorsystem erhältlichen Polymere senken.  
35 Bei genügend Wasserstoffzugabe werden Wachse erhalten, wobei die erforderliche Wasserstoffkonzentration auch von der Art der verwendeten Polymerisationsanlage abhängt. Ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen mit dem erfindungsgemäßen Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff als Regler ist ebenfalls Gegenstand der  
45 vorliegenden Erfindung.

## Arbeitsbeispiel:

Wenn nicht besonders vermerkt, wurden alle Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Die verwendeten Fe-Komplexe können z.B. wie in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 849 und *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4049 beschrieben hergestellt werden.

10 Die Polymerviskosität wurde nach ISO 1628-3 bestimmt. Der Hexengehalt im Polymeren wurde über IR-Spektroskopie bestimmt. Der Wassergehalt der Trägermaterialien wurde mittels Differential-Thermogravimetrie ermittelt.

## 15 Darstellung eines Trägerkatalysators

## a) Trägerbeladung (allgemeine Vorschrift):

In einen 100-ml-Kolben wurden 50 ml Toluol, der Metall-Komplex (s. Tabelle 1), 1,1 Äquivalente *N,N*-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat (bezogen auf Metall-Komplex) und 5.0 g Kieselgel ES 70X (Fa. Crosfield) gegeben. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf 80°C erhitzt und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Einzelheiten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Katalysatorherstellung

30	Katalysator	Metall-Komplex	Beladung (µmol Metall-Komplex/ g Katalysator)	Trägereigenschaften (Wassergehalt in Gew.-%)
	1	A	75	4,14
	2	A	75	4,74
	3	A	50	3,75
35	4	B	40	Al-Behandlung

A: [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl<sub>2</sub>

B: rac. Dimethylsilyl-bis-indenyl-zirkoniumdichlorid

40

Chemische Vorbehandlung (Vergleichsbeispiel): 5 g Kieselgel ES 70X der Fa. Crosfield wurde zunächst 16 Stunden bei 120 °C im Vakuum (1 mbar) getrocknet und anschließend bei Zimmertemperatur in 50 ml Toluol suspendiert und mit 7,5 ml mit Triisobutylaluminium versetzt (2M Lösung in Heptan). Der Träger wurde im Vakuum getrocknet und anschließend wie oben beschrieben umgesetzt.

45

## b) Besondere Behandlung von Katalysator 2

Um die Robustheit der erfindungsgemäßen Katalysatoren zu demon-  
strieren, wurden drei Proben von Katalysator 2 (Tabelle 1) Feuch-  
5 tigkeit und optional Luftsauerstoff ausgesetzt. Die mit Feuchtig-  
keit und optional Luftsauerstoff behandelten Proben erwiesen sich  
als zur Katalyse geeignet.

10	Katalysator	Behandlung
	5	50 mg von Katalysator 2 wurden mit 2 mg Wasser ver- setzt
	6	Katalysator 2 wurde für 10 min der Luft ausgesetzt
	7	Katalysator 2 wurde für 65 h der Luft ausgesetzt

15

## c) Ethylenhomopolymerisation (allgemeine Vorschrift):

In einem gerührten 1-L-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem  
Spülen mit Stickstoff und temperieren auf die Polymerisationstem-  
20 peratur von 70°C 400 ml Isobutan und 200 mg Triethylaluminium (als  
2M Lösung in Heptan) vorgelegt. Dann wurde der nach a) bzw. b)  
geträgerte Katalysator mit weiteren 6 ml Isobutan eingespült und  
Ethylen auf einen Gesamtdruck von 40 bar aufgepresst. Der Druck  
im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant ge-  
25 halten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des  
Autoklaven abgebrochen. Man erhielt Polyethylen in Form eines gut  
rieselfähigen Grieses. Einzelheiten sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Ethylenhomopolymerisation

30

	Katalysator	Katalysator (mg)	Ausbeute Po- lymer (g)	Produktivi- tät (g PE/ g Katalysator)	Viskosität (dl/g)
35	1	36	240	6660	6.8
	2	41	180	4390	8.0
	3	43	180	4180	7.7
	3 + 4	22 + 15	175	4730	7.0
	5	50	210	4200	7.4
	6	45	185	4140	n.b.
40	7	57	51	890	n.b.

Die Katalysatormischung (3 + 4) wurde vor der Zugabe in den Auto-  
klaven gemischt;

45 n.b.: nicht bestimmt

## d) Ethylen-1-Hexencopolymerisation (allgemeine Vorschrift):

In einem gerührten 1-l-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 400 ml Isobutan, 40 ml 1-Hexen und 200 mg Triethylaluminium (als 2M Lösung in Heptan) vorgelegt. Dann wurde der nach a) geträgerte Katalysator mit weiteren 6 ml Isobutan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 40 bar aufgepresst. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Man erhielt Polyethylen in Form eines gut rieselfähigen Grießes. Einzelheiten sind Tabelle 3 zu entnehmen.

15 Tabelle 3: Polymerisations- und Polymerdaten Copolymerisation

	Katalysator	Katalysator (mg)	Ausbeute Polymer (g)	Produktivität (g PE/g Kat.)	Viskosität (dl/g)	Hexengehalt (Gew.-%)
20	3	43	175	4070	6.5	< 0.8
	3 + 4	21 + 14	77	2200	4.5	1.3

Die Katalysatormischung (3 + 4) wurde vor der Zugabe in den Autoklaven gemischt.

25

30

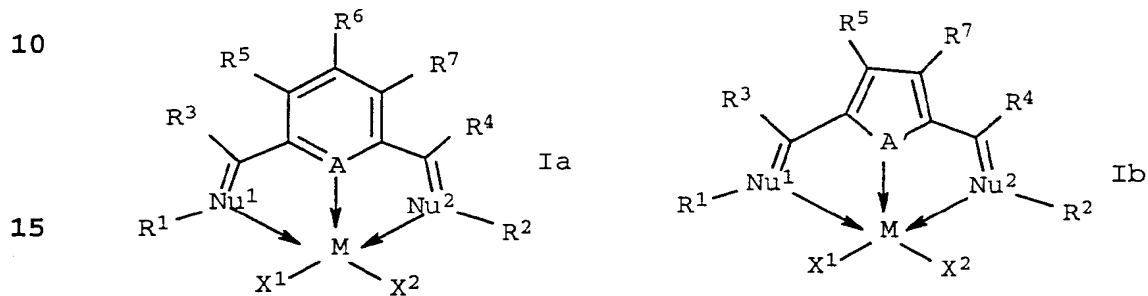
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur  
 5 Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man  
 eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln I a  
 oder b,



20 bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

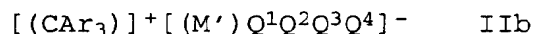
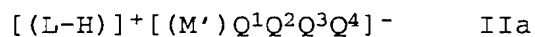
- M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Pe-  
 riodensystems der Elemente,
- 25 A ist ausgewählt aus N, P oder As,
- A' ist ausgewählt aus O oder S,
- Nu<sup>1</sup>, Nu<sup>2</sup> N oder P,
- 30 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,  
 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder  
 35 fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,
- R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes  
 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-halti-  
 40 ges Heteroaryl,
- R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasser-  
 stoff, unsubstituiertem oder substituiertem  
 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl,  
 45 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltiges  
 Heteroaryl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, NO<sub>2</sub>, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup> oder  
 OSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei benachbarte Reste miteinander unter

## 55

Einbeziehung des Stammkörpers zu einem 5- bis 10-gliedrigen Ring verbunden sein können,

5  $R^8$  bis  $R^{10}$  sind unabhängig voneinander sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff oder unsubstituiertem oder substituiertem  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_{15}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl;

zusammen mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c



15

bei dem die Variablen die folgende Bedeutung haben:

$[L-H]^+$  ist eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist,

20

$M'$  ist ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente,

25  $Q^1$  bis  $Q^4$  ist unabhängig voneinander ausgewählt aus Hydrid, unsubstituiertem oder substituiertem  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_{15}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl oder Halogenid mit der Einschränkung, dass höchstens zwei Reste  $Q^1$  und  $Q^2$  Halogenid sein können;

30 Ar ist gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,

35 auf einem porösen Trägermaterial abscheidet, das 2 bis 10 Gew.-% Wasser sowie optional weitere flüchtige Bestandteile enthält.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M in den allgemeinen Formeln I a und I b Fe ist.

40 3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass A,  $Nu^1$  und  $Nu^2$  in der allgemeinen Formel I a N ist.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $Nu^1$  und  $Nu^2$  in der allgemeinen Formel I b jeweils N und A' S ist.

45



## 56

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M' in den Formeln II a bis II c B oder Al bedeutet.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L in der Formel II a ein tertiäres Amin ist.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass L ausgewählt ist aus Tri-*n*-butylamin, *N,N*-Dimethylanilin oder *N,N*-Dimethylbenzylamin.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reste Ar in der Formel II b Phenyl sind.
9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c verwendet, in dem Q<sup>1</sup> bis Q<sup>4</sup> gleich sind und ausgewählt werden aus Pentafluorphenyl oder 3,5-bis-(Trifluormethyl)phenyl oder ortho-Perfluorbiphenyl.
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem porösen Trägermaterial um Kieselgel handelt.
11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselgel sphärische Partikelform aufweist.
12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselgel 3,5 bis 10 Gew.-% Wasser enthält.
13. Katalysator, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12.
14. Katalysator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man einen weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, auf dem Träger abscheidet.
15. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 13 oder 14, den man unmittelbar vor der Polymerisation oder in situ im Polymerisationsreaktor mit einem Alkylierungsmittel aktiviert, ausgewählt aus LiR<sup>11</sup>, MgR<sup>11</sup>R<sup>12</sup> oder AlR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, bei dem R<sup>11</sup> bis R<sup>14</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus unsubstituiertem oder substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl.

## 57

16. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator nach Anspruch 13 zusammen mit einem weiteren Polymerisationskatalysator einsetzt.

5

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler polymerisiert.

10

15

20

25

30

35

40

45